

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-221302
(43)Date of publication of application : 12.12.1984

(51)Int.CI. C08F 2/18
C08F 2/44
C08K 9/04
G03G 9/08

(21)Application number : 58-094982 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 31.05.1983 (72)Inventor : HATTORI MASAYUKI
OSHIMA KAZUO
INOUE SATOKI
ASAEDA SHINJI

(54) PREPARATION OF MAGNETIC POLYMER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled particles having particle diameters larger than that of fine particles of magnetic material and narrow particle diameter distribution, by dispersing fine particles of magnetic material which are magnetized and subjected to hydrophobic treatment into a monomer to give a polymer composition containing the monomer, stirring the composition in the presence of an agent for protecting suspension in an aqueous medium to give particles having specific diameters, carrying out suspension polymerization.

CONSTITUTION: Fine particles (e.g., triiron tetroxide, etc. having preferably 0.02W0.1 μ m particle diameter) which are magnetized and subjected to hydrophobic treatment are dispersed into a monomer (preferably styrene) to give a polymer composition, which is vigorously stirred in the presence of both an agent for protecting suspension (e.g., polyvinyl alcohol, etc.) and a polymerization initiator (e.g., benzoyl oxide, etc.) in an aqueous medium, to give particles having \leq 5 μ m, preferably 1W4 μ m particle diameter, which are subjected to suspension polymerization with mild stirring under heating.

USE: A toner for electrostatic development, coating compound, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—221302

⑫ Int. Cl.³
C 08 F 2/18
2/44
C 08 K 9/04
G 03 G 9/08

識別記号
CAM

厅内整理番号
7102—4 J
7102—4 J
6681—4 J
7265—2 H

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 磁性重合体粒子の製造方法

⑮ 特 願 昭58—94982

⑯ 出 願 昭58(1983)5月31日

⑰ 発明者 服部雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑱ 発明者 尾崎和雄

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発明者 井上怜器

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発明者 朝枝真二

東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出願人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24
号

㉒ 代理人 弁理士 大井正彦

明細書

1. 発明の名称 磁性重合体粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 磁化処理した親油化処理磁性体微粒子を分散せしめた単量体を含む重合組成物を懸濁保護剤の存在下に水性媒体中で攪拌して当該重合組成物を5 μm以下の油滴に分散し、この状態で懸濁重合を行なつて前記油滴の粒子径より大きく、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得ることを特徴とする磁性重合体粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁性重合体粒子の製造方法に関するものである。

一般に磁性重合体粒子は、電子写真の静電荷像現像用トナー、塗料、インキ、イオン交換樹脂、樹脂成型品、生物学的担体、固定化酵素担体、免疫血清学的診断薬担体、医薬投与用担体などの多くの分野において用いられている。このような磁性重合体粒子としては粒子径が揃つてることが必要である場合があり、例えば静電荷像現像用トナー

(2)

においては、平均粒子径が3~20 μmの範囲内にあるものが良好な現像特性を有し、王体粒子径の±3 μm以内の粒子径を有するトナー粒子が70重量%程度以下の場合には連続コピーにおいてトナー粒子の帯電量の変化が大きくなりロングラン特性及びトナーのリサイクル特性が低下し好ましくない。

このような磁性重合体粒子の製造方法としては、従来、単量体にその表面が親油化処理された磁性体微粒子を混合し、これを水性媒体中で懸濁重合せしめる方法が知られているが、単にこのような方法では得られる磁性重合体粒子の粒子径を任意の大きさで均一化することは困難である。即ち、懸濁重合においては、粒子径及び粒子径分布は、単量体を懸濁するときの剪断の程度、剪断の時間、重合に用いる容器の形状、懸濁保護剤の使用量、その種類、単量体の水に対する割合、重合組成物の粘度などによって支配され、剪断速度が大きい程、懸濁保護剤の使用量が多い程、単量体の水に対する割合が小さい程、重合組成物の粘度が小さい程、得られる重合体の粒子径は小さくなること

(3)

が知られているが、しかしながらこれらの因子は互に影響を及ぼすものであつてすべての因子を好適に制御することは困難であり、従つて粒子径を任意の大きさで均一化することは難しい。また、重合を開始する前に磁性体微粒子を含む単量体の油滴を光学顕微鏡で観察しながら剪断処理を施して必要な粒子径及び粒子径分布になつたのを確認した後、通常の搅拌に切り換えて重合中粒子径が変化しない状態で懸濁重合する方法がある。しかしながらこの方法によつても粒子径を充分に制御することはできず、例えば粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を目的として重合を行なう場合において実際に得られる重合体粒子の粒子径は $1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ と幅広い粒子径分布のものとなつてしまふ。

このような欠点を除去するための方法として、特開昭57-102666号公報に、懸濁保護剤として離水溶性無機粉末を用い、ホモミキサーにより懸濁する方法が開示されている。しかしながらこの方法においても粒子径を充分に制御することはできず、しかも重合終了後懸濁保護剤である離水

溶性無機粉末を除去することが必要であり、このため酸で洗浄などの工程が必要となり工程が複雑となる。

本発明者らは以上の如き事情に基いて鋭意研究を行なつた結果、磁性体微粒子を予め磁化処理した後さらに親油化処理し、これを単量体中に分散せしめ、そして単量体の粒子径を目的とする磁性重合体粒子の粒子径よりも小さくなるよう懸濁せしめたうえで重合を開始せしむることにより、目的とする粒子径であつてその粒子径分布が狭い球状の磁性重合体粒子を得ることができることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の目的は、好適な粒子径であつてしかもその粒子径分布が狭い磁性重合体粒子を得ることができる磁性重合体粒子の製造方法を提供することにある。

本発明の特徴とするところは、磁化処理した親油化処理磁性体微粒子を分散せしめた単量体を含む重合組成物を懸濁保護剤の存在下に水性媒体中で搅拌して当該重合組成物を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の油滴に分

(5)

散し、この状態で懸濁重合を行なつて前記油滴の粒子径より大きく、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得る点にある。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においては、磁性体微粒子を親油化処理前又は後に、磁化処理して当該粒子に磁気を付与したうえでこの磁性体微粒子（この段階では親油化してある）を一種または二種以上の単量体中に分散せしめて重合組成物を形成し、この重合組成物を水性媒体中で重合開始剤および懸濁保護剤の存在下において、例えば激しく搅拌せしめて重合組成物の油滴の粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるよう分散し、その後例えば比較的ゆるやかに搅拌しながら加熱して懸濁重合を行ない重合中に前記油滴を合体させて、前記油滴の粒子径より大きく、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得る。

本発明に用いることができる単量体としては、ラジカル重合可能な離水性単量体を主成分とするものであれば何でもよく、その具体例としてはステレン、 α -メチルステレン、エチルステレン、

(6)

ビニルトルエン、クロロステレンなどの芳香族ビニル化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの α,β -不飽和カルボン酸エステル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α,β -不飽和ニトトリル化合物、塩化ビニル、臭化ビニルなどのハログン化ビニルなどを挙げることができる。これらの中で特にステレンが好ましい。

またジビニルベンゼン、ビニルメタアクリレート、エチレングリコール若しくはポリエチレングリコールなどのポリオールのアクリル酸ポリエステルまたはメタクリル酸ポリエステルなどの多官能性ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなどの官能基含有単量体、ブタジエン、イソブレン、ビペリレンなどの共役ジエン系化合物などを懸濁重合を阻害しない程度の割合で用いることもできる。

本発明に用いる磁性体微粒子としては、適度の保磁力を有するものが好ましく、例えば四三酸化

鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\tau-Fe_2O_3$)、各種フェライト、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金屬、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金などを挙げることができる。これらの磁性体微粒子は、目的とする磁性重合体粒子の粒子径より十分小さく通常 $0.01\sim0.2\mu m$ 、好ましくは $0.02\sim0.1\mu m$ の微粒子であり、磁性重合体粒子中における磁性体微粒子の含有割合が10~80重量%、好ましくは20~70重量%となるような割合で用いられる。

これらの磁性体微粒子の磁化処理は、単量体中に磁性体を分散させる操作以前であればどの段階で行なつてもよく、例えば当該磁性体微粒子を磁界中におくことにより行なうことができる。例えば50~5000ガウスの磁界中に30分間位置させればよい。また磁化の程度が大きいものほど磁性体微粒子の凝集が促進されて磁性体微粒子の粒径が大きくなることから、磁界の強さを変えたり或いは保磁力の異なる磁性体を用いることにより磁性重合体粒子の粒子径を所定の大きさに制御するこ

とが可能である。

磁性体微粒子は磁化処理の前または後において、当該粒子表面が親油化処理されることが必要であり、こうすることによって単量体との相溶性を高めることができる。親油化処理は、いかなる方法を用いてもよいが、例えば特開昭51-22688号公報に記載されているように、磁性体微粒子に水などの媒質中において過剰の脂肪酸を主成分とする界面活性剤を加えて当該磁性体微粒子の表面に界面活性剤の2分子吸着層を形成し、その後磁性体微粒子をpH7未満、好ましくはpH5以上でpH7未満の酸性溶液で洗浄して磁性体微粒子表面に单分子層を形成することにより当該粒子表面に親水性を付与する方法を挙げることができる。この方法に用いることができる脂肪酸を主成分とする界面活性剤としては、例えばオレイン酸、ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸などの不飽和脂肪酸のアルカリ金属塩、ミリスチン酸、パルミチニ酸、ステアリン酸、アラヤン酸などの飽和脂肪酸のアルカリ金属塩、またはロジン酸のアル

カリ金属塩、ロジン酸のアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。pH7未満の酸性溶液としては、メタノール、エタノールなどの低級アルコールまたはアセトン、メチルエチルケトンなどの低級ケトンまたは水などの溶液に、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸などを加えてpH調整した溶液を挙げることができる。磁性体微粒子の表面に前記2分子吸着層を形成するときの処理温度は、通常30~150°C、好ましくは70~110°Cであり、処理時間は、通常0.5~2時間、好ましくは0.5~1時間である。前記界面活性剤の使用量は特に限定されるものではないが、水などの媒質中における濃度が通常0.2重量%以上、好ましくは1~20重量%となるような割合である。

磁性体微粒子の表面の他の親油化処理方法としては、磁性体微粒子と極めて親和性の高い部分と、親油性の部分とを分子内に有する化合物を磁性体微粒子に接触させて結合させる方法を挙げることができる。このような化合物としてはシランカップリング剤またはチタンカップリング剤などを挙

げることができ、シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(アーメトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アーチクリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)アーミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)アーミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネット、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネット、イソプロピルトリス(ジオクチルペイロホスファイト)チタネット、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネット、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネット、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネット、ビス(ジオクチルペイロホスファート)オキシアセテートチタネット

ト、ビス(ジオクチルバイロホスフエート)エチレンテタノートなどがある。これらのシランカップリング剤またはチタンカップリング剤を磁性体微粒子に結合させる方法としては、例えば、磁性体微粒子と、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤とを水などの無機媒質またはアルコール、エーテル、ケトン、エステルなどの有機媒質中で混合し、攪拌しながら加熱した後磁性体微粒子をデカンテーションなどにより分離して減圧乾燥により無機媒質または有機媒質を除去する手段を挙げることができる。また磁性体微粒子とシランカップリング剤またはチタンカップリング剤とを直接混合し加熱せしめて両者を結合させてもよい。これらの手段において加熱温度は通常30～100℃であり、加熱時間は0.5～2時間程度である。また磁性体微粒子に対するシランカップリング剤またはチタンカップリング剤の使用量は、磁性体微粒子の表面積によって適宜定められるが、通常磁性体微粒子100重量部に対して1～50重量部、好ましくは2～30重量部である。

レンクリコールなどの親水性合成高分子物質、セラチン、水溶性澱粉などの天然親水性高分子物質、カルボキシメチルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げることができ、無機の懸濁保護剤としては、例えばマグネシウム、バリウム、カルシウムなどのリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、亜鉛華、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

本発明においては、例えば直鎖または分枝鎖のアルキルメルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの連鎖移動剤を併用することもできる。

本発明においては、重合を開始する前に重合組成物を攪拌して重合組成物の油滴の粒子径が5μm以下好ましくは1～4μmとなるように分散せしめる。この攪拌は例えば高速攪拌機または超音波振動機などにより行なうことができる。攪拌は例えばホモミキサーを使用した場合500～10000rpm、好ましくは1000～5000rpmで、顕微鏡で観察しながら5μm以下、好ましくは4μm以下となるまで攪拌を行なう。重合組成物の油滴の粒子径が

本発明において用いいることができる重合開始剤としては、単量体のラジカル重合に通常用いられる有機溶媒に可溶な重合開始剤を挙げることができる。例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラクロイルなどの過酸化アシロイル、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイドなどのアルキルハイドロパーオキサイド、1-ブチルペーベンゾエート、1-ブロピルパーアセテートなどのアルキル過酸エステル、ジ-ブチルペーオキサイドなどのジアルキルペーオキサイド、アソビスイソブチロニトリル、アソビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアソビスアシロニトリルなどを挙げることができる。この重合開始剤の使用量は、単量体100重量部に対して通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。

本発明に使用される懸濁保護剤は水性媒質中ににおける単量体の懸濁状態を保護するために用いられ、有機の懸濁保護剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチ

5μmを越える場合には磁性重合体粒子の粒子径分布が広くなつて好ましくない。

本発明において、重合は通常の懸濁重合条件で行なうことができる。重合温度は通常40～100℃、好ましくは60～85℃で行なう。重合時間は2～20時間、好ましくは3～8時間で完結させる。

本発明方法によれば後述する実施例からも理解されるように、粒子径が3～25μm、特に5～20μmであつて、しかも得られる粒子の80重量%以上が主体粒子径の0.5～1.5倍の範囲内にある、粒子径分布の狭い磁性重合体粒子を得ることができる。ここで主体粒子径とは、粒子径分布を顕微鏡写真により、粒子の直径(d)とその粒子数(n)を求め、dを横軸にとり、縦軸にnd³(直径dの粒子n個の重量に比例する値)をプロットしたときのnd³が最大値となるdの値をいう。

以下本発明の実施例について説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

1400ガウスの磁界により、マグネタイト/EPT

(15)

500J(戸田工業機器、粒子径0.02~0.1μm)20gを30分間にわたり磁化処理して当該マグネタイトに磁性を付与した。この磁化されたマグネタイトを濃度0.005モル/lの塩化第二鉄水溶液60g中に分散してマグネタイト粒子の表面に正の電荷を与えた。次にこの水溶液に濃度10重量%のオレイン酸ナトリウム水溶液40gを加えて温度30°Cで60分間にわたり搅拌を行なつた。次にこれにステレン5gを加え、希塩酸を用いて混合液をpH6~7に調整した。このときマグネタイトの粒子表面はオレイン酸が吸着されて親油化処理されたものとなり、このマグネタイトは水相からステレン相に移動し沈殿するので水相を除去して水洗を十分に行なつた。次にステレン相にベンゾイルパーオキサイド1gを溶解したステレン15gを加えて親油化処理されたマグネタイトを分散した。次にこのステレン相をポリビニルアルコール「オーセノールGH17」(日本合成化学製造)の2%水溶液200g中に加え、直徑5cmのプロペラ型搅拌翼を用い回転数5000rpmで10

分間搅拌を行ない、マグネタイトを含有するステレンの油滴を分散してその粒子径を0.1~4μmにした。このようにして得られた懸濁液を容積500mlのセパラブルフラスコに移し、窒素雰囲気下において回転数120rpmで搅拌しながら温度80°Cで6時間にわたり懸濁重合を行ない、磁性重合体粒子を得た。

この磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、第1図に示すように、主体粒子径が10μmであり、粒子径が10±4μmの粒子の割合が約80重量%であり、粒子径が10±3μmの粒子の割合が77重量%以上である粒子径分布の狭い球状の磁性重合体粒子であつた。

実施例2

実施例1において磁界を500ガウスに変えて磁化処理した以外は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が16μmであり、粒子径が16±4μmの粒子の割合が80重量%であつた。

(17)

径が8±3μmの粒子の割合が84重量%であつた。

実施例3

実施例1において磁界を3000ガウスに変えて磁化処理した以外は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が16μmであり、粒子径が16±4μmの粒子の割合が80重量%であつた。

実施例4

実施例1においてマグネタイト「EPT500」の代わりにマグネタイト「BL2000」(チタン工業機器)を用いた他の実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~3μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が6μmであり、粒子径が6±3μmの粒子の割合が88重量%であつた。

実施例5

(18)

実施例1においてステレンの代りにステレンとブチルアクリレートの混合物(組成比:ステレン:ブチルアクリレート=80:20)を用いた他の実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンとブチルアクリレートの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が7μmであり、粒子径が7±3μmの粒子の割合が81重量%であつた。

実施例6

実施例1において懸濁重合中の搅拌の回転数を240rpmに変えた他の実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネタイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主体粒子径が7μmであり、粒子径が7±3μmの粒子の割合が86重量%であつた。

実施例7

シランカップリング剤「SH6030」(東レシ

(19)

リコーン鉛型) 1ℓを溶解したトルエン 20ℓ中に、1400ガウスの磁界により予め磁化処理したマグネットイト「EPT 500」20gを分散し、これを温度100℃で加熱乾燥してトルエンを除去することによりマグネットイトを親油化処理した。このようにして親油化処理されたマグネットイトを用いた他は実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネットイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであり、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、主粒子径が10μmであり、粒子径が10±4μmの粒子の割合が82重量%であつた。

比較例1

全く磁化されていないマグネットイトを用い、懸濁時においてマグネットイトを含むステレンの油滴の主粒子径が10μmとなつた時点で懸濁を止めた他は実施例1と同様にして磁性重合体粒子を得た。懸濁直後において粒子の凝聚はほとんど起らざる懸濁後の粒子径がそのまま保持されて重合された。得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡に

より観察したところ、第2図に示すように、粒子径分布は0.1~30μmと大きく広がり、粒子径が10±3μmの粒子の割合が28重量%以下であり、粒子径の著しく大きい粒子の割合が約30重量%であつた。

比較例2

全く磁化処理されていないマグネットイト「EPT 500」を用いた他は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。重合開始前のマグネットイトを含有するステレンの油滴の粒子径は0.1~4μmであつたが、得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、粒子径分布は0.1~4μmであり、単一のピークを持つ分布ではなかつた。

比較例3

懸濁重合においてマグネットイトを含むステレンの油滴を分散してその粒子径が0.1~10μmとなつた時点で懸濁を止めた他は実施例1と全く同様にして磁性重合体粒子を得た。

得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡により観察したところ、粒子の合体が起つており主粒子

(21)

径が10μmであつたが、粒子径が10±5μmの粒子の割合が50重量%以下であつた。油滴を0.1~4μmまで分散して懸濁重合した実施例1と比較し粒子径分布は広かつた。

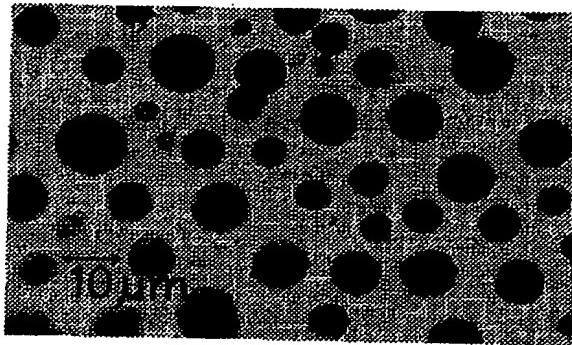
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ実施例1及び比較例1により得られた磁性重合体粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

代理人 弁理士 大井正彦



第 1 図



BEST AVAILABLE COPY

第 2 図

